

Urethane (meth)acrylate, useful for the production of coatings for flat roof and parking decks, has at least 3 terminal ethylenically unsaturated reactive groups

Patent number: DE19902685
Publication date: 2000-08-10
Inventor: EIFEL HEINZ-WERNER (DE); DRAEGER HARALD (DE); GROSKURTH SILKE (DE); DORN KLAUS (US); HEEB HEIKE (DE); RAAB DIETER (DE)
Applicant: ROEHM GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C08G18/67; C08G18/48; C08L33/06; C09D175/16
- **european:** C08G18/67B4; C09D175/16
Application number: DE19991002685 19990123
Priority number(s): DE19991002685 19990123

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19902685

A urethane (meth)acrylate having at least 3 terminal, ethylenically unsaturated reactive groups is prepared by reaction of a hydroxyalkyl(meth)acrylate with a polyisocyanate and a polyoxyalkylene that has at least 3 hydroxy groups and has a polyethylene oxide content of less than 50 wt.%. A urethane (meth)acrylate (I) has at least 3 terminal ethylenically reactive unsaturated groups and is prepared by reaction of (A1) a hydroxyalkyl(meth)acrylate with (A2) a polyisocyanate and (A3) a polyoxyalkylene that has at least 3 hydroxy groups and has a polyethylene oxide content of less than 50 wt.%. or (B1) a hydroxyalkyl(meth)acrylate with (B2) a mixture of polyisocyanates of which at least one has at least 3 isocyanate groups and (B3) a polyoxyalkylene that has at least 3 hydroxy groups and has a polyethylene oxide content of less than 50 wt.%. An Independent claim is included for a process for the production of (I) by reaction of a hydroxyalkyl(meth)acrylic acid ester with at least one polyisocyanate and at least one polyoxyalkylene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 199 02 685 A 1

⑥ Int. Cl. 7:
C 08 G 18/67
C 08 G 18/48
C 08 L 33/06
C 09 D 175/16

⑪ Aktenzeichen: 199 02 685.8
⑫ Anmeldetag: 23. 1. 1999
⑬ Offenlegungstag: 10. 8. 2000

DE 199 02 685 A 1

⑪ Anmelder:

Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑫ Erfinder:

Eifel, Heinz-Werner, 65120 Mainz, DE; Draeger, Harald, 63517 Rodenbach, DE; Großkurth, Silke, 63584 Gründau, DE; Dorn, Klaus, Dr., Mamaroneck, N.Y., US; Heeb, Heike, 63791 Karlstein, DE; Raab, Dieter, 63517 Rodenbach, DE

⑬ Entgegenhaltungen:

DE 28 42 274 A1
DE 24 25 270 A1
EP 00 15 593 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ Neuartige Urethan(meth)acrylate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft Urethan(meth)acrylate mit mindestens 3 reaktiven endständigen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten, die durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern mit Polyisocyanaten und Polyoxyalkylenen, die mindestens drei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-% ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylenen, oder durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern mit Mischungen aus Polyisocyanaten, von denen mindestens ein Polyisocyanat 3 oder mehr Isocyanatgruppen aufweist, und Polyoxyalkylenen, die mindestens zwei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen, ist, erhältlich sind.

Die Urethan(meth)acrylate finden insbesondere als Zusatzstoffe in Poly(meth)acrylaten Verwendung, wobei sie die Flexibilität verbessern, insbesondere bei tiefen Temperaturen.

DE 199 02 685 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Urethan(meth)acrylate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere in (Meth)acrylatharzen, die für den Oberflächenschutz von Verkehrsflächen, vor allem Brücken- und Parkdecks, von Flachdächern, für die Hinterfüllung von Badewannen oder allgemein für Boden- und Wandbeschichtungen sowie Versiegelungen eingesetzt werden.

Brücken können durch Beschichtungen aus Kunststoff, die als Membran zwischen Betonfahrbahnplatten und Gußasphalt aufgebracht werden, vor Schäden durch eindringendes Wasser, Tausalzlösungen und verdünnte Säuren (sauren Regen) geschützt werden. Hierfür sind (Meth)acrylatharze grundsätzlich geeignet, ihre Flexibilität bei tiefen Temperaturen ist aber unzureichend.

Als Maß für die Flexibilität eines Harzes wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl die Reißdehnung als auch die Reißfestigkeit verstanden. Diese beiden mechanischen Eigenschaften eines Harzes sind im allgemeinen gegenseitig, so daß ein Harz mit einer hohen Reißdehnung sehr häufig nur eine geringe Reißfestigkeit aufweist.

Als weiteres Maß für die Flexibilität eines Harzes kann die Fähigkeit zur Rißüberbrückung dienen. Ein Meßverfahren zur Bestimmung dieser Eigenschaft ist beispielsweise in "Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen (ZTV-SIB 90)", herausgegeben vom Bundesminister für Verkehr (1990), beschrieben.

Zusatzstoffe, die die Flexibilität von (Meth)acrylatharzen erhöhen sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich, so beispielsweise difunktionelle Urethan(meth)acrylate.

Nachteilig an diese Stoffe ist, daß sie in relativ großen Mengen eingesetzt werden müssen. Dies führt insbesondere zu hohen Kosten, da sie recht teuer sind. Des weiteren ist die Verbesserung, die durch Zusatz dieser Stoffe erreicht werden kann, für viele Zwecke nicht ausreichend.

In Anbetracht des Standes der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung Zusatzstoffe für (Meth)acrylatharze anzugeben, die die Flexibilität von (Meth)acrylatharzen erhöhen, insbesondere bei tiefen Temperaturen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, Stoffe anzugeben, die die Reißfestigkeit der (Meth)acrylatharze erhöhen.

Des weiteren war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Stoffe zur Verfügung zu stellen, die die Reißdehnung von (Meth)acrylatharzen verbessern, insbesondere bei tiefen Temperaturen.

Darüber hinaus sollten (Meth)acrylatharze, die die Zusatzstoffe aufweisen, möglichst unempfindlich gegen Temperaturschwankungen sein.

Die Zusatzstoffe sollten möglichst kostengünstig herstellbar sein.

Die Menge an Zusatzstoffen, die zum Erzielen der gewünschten Wirkung benötigt wird, sollte möglichst gering sein. Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar nicht wörtlich genannt werden, die sich aber aus den hierin diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig ergeben, durch Urethan(meth)acrylate mit allen Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 1.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate sind Gegenstand der auf den unabhängigen Produktanspruch rückbezogenen Ansprüche.

Hinsichtlich des erfindungsgemäßen Verfahrens liefert Anspruch 7 die Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe, wobei bevorzugte Ausführungsformen in den hierauf rückbezogenen Ansprüchen erläutert werden. Erfindungsgemäße Verwendungen werden in Anspruch 10 dargestellt.

Dadurch, daß man Urethan(meth)acrylate mit mindestens 3 reaktiven endständigen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten, erhältlich durch die Umsetzung von

- A) a) Hydroxylalkyl(meth)acrylsäureestern mit
- b) Polyisocyanaten und
- c) Polyoxyalkylenen, die
 - c1) mindestens drei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen,
 - c2) wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen, ist, oder
- B) a) Hydroxylalkyl(meth)acrylsäureestern mit
- b) Mischungen aus Polyisocyanaten, von denen mindestens ein Polyisocyanat 3 oder mehr Isocyanatgruppen aufweist, und
- c) Polyoxyalkylenen, die
 - c1) mindestens zwei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen,
 - c2) wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen, ist,

als Zusatzstoff in (Meth)acrylatharzen einsetzt, wird die Flexibilität der Harze bei tiefen Temperaturen wesentlich erhöht.

Des weiteren werden durch die vorliegende Erfindung folgende Vorteile erzielt:

- Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe ermöglichen ein an die Anforderungen hervorragend anpaßbares Eigenschaftsspektrum.
- Die Reißdehnung wird wesentlich erhöht, falls dieser Wert mit den von Harzen verglichen wird, die eine vergleichbare Reißfestigkeit aufweisen.
- Die Reißfestigkeit wird verbessert, falls dieser Wert mit den von Harzen verglichen wird, die eine vergleichbare Reißdehnung aufweisen.
- Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Urethan(meth)-acrylate wird die Stabilität gegenüber Temperaturschwankungen vergrößert.

- Um eine gewünschte Verbesserung der Flexibilität bei tiefen Temperaturen zu erzielen, genügt der Einsatz der erfundungsgemäßen Urethan(meth)acrylate in relativ geringen Mengen, wodurch Kostenvorteile entstehen. 5
- Für den Einsatz in Boden- und Wandbeschichtungen wird durch die erfundungsgemäßen Zusatzstoffe die Sprödigkeit gezielt je nach Einsatzmenge verringert bzw. die Schlagzähigkeit der Beschichtung erhöht. Dies gilt in gleicher Weise auch für die Versiegelung einer Beschichtung.
- Weiterhin lassen sich durch die erfundungsgemäßen Zusatzstoffe glattere Oberflächen und bessere schmutzabweisende Eigenschaften der Beschichtungen und Versiegelungen erreichen.
- Des weiteren wird beim Aufbringen eines Harzes für die Bodenbeschichtung der Verlauf durch die erfundungsgemäßen Zusatzstoffe verbessert.
- Schließlich verbessern die erfundungsgemäßen Zusatzstoffe die Haftung zwischen einer Beschichtung und ihrer Versiegelung. 10

Urethan(meth)acrylate bezeichnen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen, die (Meth)acrylat-Funktionalitäten aufweisen, die über Urethangruppen miteinander verknüpft sind.

Erfundungsgemäße Urethan(meth)acrylate weisen mindestens drei reaktive endständige ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten auf, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind. 15

Sie sind durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)-acrylsäureestern mit Polyisocyanaten und Polyoxyalkylenen, die mindestens drei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-% ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen, erhältlich.

Der Ausdruck (Meth)acrylsäure bezeichnet hierin Methacrylsäure, Acrylsäure sowie Mischungen dieser Säuren. 20

Erfundungsgemäß einsetzbare Hydroxyalkyl(meth)-acrylsäureester sind Ester der (Meth)acrylsäure mit zweiwertigen, aliphatischen Alkoholen. Diese Verbindungen sind in der Fachwelt weitgehend bekannt. Sie können beispielsweise durch die Reaktion von (Meth)acrylsäure mit Oxiranen erhalten werden.

Zu den Oxiranverbindungen gehören unter anderem Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und/oder 2,3-Butylenoxid, Cyclohexenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und Glycidylester. Diese Verbindungen können sowohl einzeln als auch als Mischung verwendet werden. Die Umsetzung zu den Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern ist beispielsweise in DE-A-24 39 352, DE-15 68 838 und GB 1 308 250 beschrieben.

Die so erhältlichen Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester sind häufig kommerziell erhältlich und daher für die erfundungsgemäßen Zwecke besonders geeignet.

Die Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester können auch Substituenten, wie beispielsweise Phenylreste oder Aminogruppen, enthalten. Des Weiteren kann der Hydroxyalkylrest des Esters auch Polyoxyalkylengruppen enthalten, die sowohl linear als auch verzweigt sein können, wie beispielsweise Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetramethylenoxid. Diese Gruppen weisen häufig zwischen 2 und 10 Oxyalkylen-Einheiten auf. 30

Bevorzugte Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester sind unter anderem Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat und 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Phenoxy-2-hydroxypropylmethacrylat, Polyethoxymethacrylat, Polypoxymethacrylat, Polyethylenoxid/Polytetramethylenoxidmethacrylat, Polyethylenoxid/Polypropylenoxidmethacrylat, Acrylsäure-(4-hydroxybutylester), Acrylsäure-(2-hydroxyethylester), Methacrylsäure-(hydroxymethylamid), Caprolactonhydroxyethylmethacrylat und Caprolactonhydroxyethylacrylat, hiervon sind Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat und 2-Hydroxypropylacrylat ganz besonders bevorzugt. 35

Polyisocyanate bezeichnen im Rahmen der vorliegenden Erfindung niedermolekulare Verb., die im Molekül zwei oder mehrere Isocyanat-Gruppen enthalten.

Durch Wahl des Anteils an Polyisocyanaten mit 3 oder mehr Isocyanat-Gruppen lässt sich das Eigenschaftsspektrum von Reißdehnung und Reißfestigkeit einstellen. Je höher der Anteil an Verbindungen mit drei oder mehr Funktionalitäten ist, desto größer wird die Reißfestigkeit. Hierbei nimmt allerdings die Reißdehnung stark ab. Dementsprechend wurde festgestellt, daß der Anteil dieser Polyisocyanate mit drei oder mehr Funktionalitäten nicht größer als 10 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Polyisocyanaten, sein sollte. Diese Ausführungen beziehen sich allerdings nur auf die Herstellung der erfundungsgemäßen Urethan(meth)acrylate gemäß Ausführungsform A). Bei der Ausführungsform B), in der Polyoxyalkylene, die zwei Hydroxygruppen aufweisen, über Polyisocyanate verknüpft werden, die drei oder mehr Isocyanatgruppen aufweisen, ist der Anteil der Polyisocyanate mit drei oder mehr Funktionalitäten entsprechend größer. 45

Zu den in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Polyisocyanaten gehören unter anderem 2,4-Toluendiisocyanat, 2,6-Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 4,4'-Dicyclohexylidiisocyanat, meta- und para-Tetramethylbiscyliodiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), Hexamethylenediisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Di(2-isocyanatoethyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboxylat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylenhexamethylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Tris-(4-isocyanatophenyl)-thiophosphat, und Mischungen davon. 55

Geeignete Polyisocyanate können beispielsweise auch durch die Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit Diisocyanaten oder durch die Polymerisation von Diisocyanaten erhalten werden. Des Weiteren sind auch Polyisocyanate einsetzbar, die durch Umsetzung von Hexamethylendiisocyanat mit geringen Mengen an Wasser darstellbar sind. Diese Produkte enthalten Biuret-Gruppen.

Diese Verbindungen sind in der Fachwelt weitgehend bekannt und zum größten Teil kommerziell erhältlich. Hierzu gehören unter anderem [®]Desmodur H, [®]Desmodur N 100, [®]Desmodur N 3300 (von BAYER), [®]Basonat PLR 8401, [®]Basonat PLR 8638 (von BASF), [®]Tolonate HDB 75 MX, [®]Tolonate HDT 90 (von Rhône Poulenc), [®]Vestanat IPD, [®]Vestanat T 1890/100 und [®]Vestanat T 2960 (von Hüls). 60

Bevorzugt sind Verbindungen, deren Isocyanatgruppen unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Diese Eigenschaft erleichtert die Reaktionsführung, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Ein Beispiel für ein solch bevorzugtes Polyisocyanat ist Isophorondiisocyanat. 65

Als Polyisocyanate eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch die analogen Isothiocyanate. Da diese allerdings schlechter kommerziell erhältlich sind, sind diese Verbindungen weniger bevorzugt.

Polyoxyalkylene, die mindestens drei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, können beispielsweise durch Polyaddition von cyclischen Ethern, wie beispielsweise Oxiranen sowie Tetrahydrofuran, erhalten werden.

5 Zu den Oxiranen, die zur Polyaddition verwendet werden können, gehören unter anderem die zuvor genannten. Von diesen ist Propylenoxid bevorzugt.

Um mindestens drei Hydroxyfunktionalitäten zu erhalten, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, können beispielsweise Alkohole als Startmoleküle eingesetzt werden, die mindestens drei Hydroxygruppen aufweisen.

10 Hierzu gehören unter anderem Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit und Inositol, von diesen ist Glycerin bevorzugt.

Die Polyaddition von cyclischen Ethern an mehrwertige Alkohole ist in der Fachwelt weitgehend bekannt. Wertvolle Hinweise findet der Fachmann beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Stichwort "Polyoxyalkylenes".

15 Des weiteren können Polyoxyalkylene, die drei oder mehr Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, auch *in situ* hergestellt werden. Dies wird durch Variante B) erreicht, indem Polyoxyalkylene mit zwei Hydroxyfunktionalitäten durch Polyisocyanate mit drei oder mehr Isocyanatgruppen verknüpft werden.

20 Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Polyoxyalkylene kann in weiten Bereichen variieren. Vorzugsweise liegt es im Bereich von 2000 bis 20 000, bevorzugt im Bereich von 4000 bis 10 000 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 4000 bis 80 000 g/mol. Wesentlich ist aber, daß die Polyetherketten eine Mindest-Flexibilität induzieren. Dementsprechend sollte die Kettenlänge der Polyetherketten im Zahlenmittel größer als 10 Einheiten, bevorzugt größer als 20 Einheiten und ganz bevorzugt größer als 30 Einheiten sein.

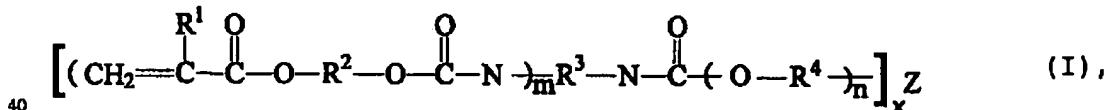
Die oben genannten cyclischen Ether können auch als Mischung eingesetzt werden, wodurch Copolymeren entstehen. Es werden auch als Blockcopolymeren diesen Typs eingesetzt werden.

25 Polyethylenglykole (PEG) sind hygroskopisch. Der Einsatz von diesen Polymeren in Acrylatharzen, die beispielsweise zum Oberflächenschutz Betonbrücken eingesetzt werden, ist daher wenig empfehlenswert. Bei Kälte friert das durch das PEG aufgenommene Wasser ein und dehnt sich aus. Diese Ausdehnung kann unter Umständen zu Rißbildung in dem Harz und somit zu einer Zerstörung des Oberflächenschutzes führen. Daher sollte der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen, sein. Vorzugsweise ist er kleiner als 25 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 15 Gew.-%.

30 Einige Polyoxyalkylene mit mindestens drei Hydroxyfunktionalitäten sind kommerziell erhältlich.

Bevorzugte Polyoxyalkylene sind Polyoxypropylene. Bevorzugt können auch Polytetramethylenoxide sein, die zusammen mit den Polyoxypropyleben eingesetzt werden können, wobei diese Polyoxyalkylene jeweils mindestens drei reaktive, endständige Hydroxyfunktionalitäten aufweisen.

35 Es wird angenommen, daß zumindest ein Teil der erfundungsgemäßen Urethan(meth)acrylate durch die folgende Formel (I) darstellbar sind:



worin

45 R^1 Wasserstoff oder Methyl ist,

R^2 eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkylenoxide mit 4 bis 50 Kohlenstoffatomen ist,

R^3 eine bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Gruppe darstellt, die sich von Diisocyanaten oder Diisocyanatgemischen ableiten,

R^4 einen Alkylenrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen unter der Voraussetzung darstellt, daß mindestens die Hälfte aller Reste R^4 des Urethan(meth)acrylats der Formel (I) 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen,

50 m eine ganze Zahl ≥ 1 ,

n eine ganze Zahl ≥ 10 ,

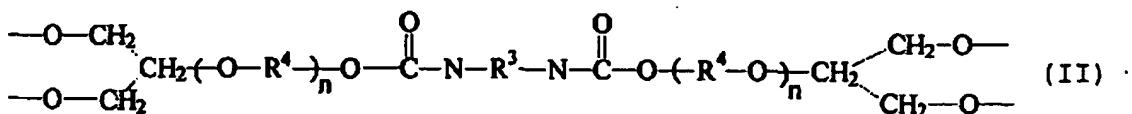
x eine ganze Zahl ≥ 3 und

55 Z eine von Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen oder von Polyisocyanaten mit mindestens drei Isocyanatgruppen abgeleitete Verbindungsgruppe ist.

Der Begriff "Alkylen" bedeutet ein divalerter Rest, der durch das Entfernen von zwei Wasserstoffatomen jeweils von einem nicht-benachbarten Kohlenstoffatom eines ursprünglichen Kohlenwasserstoffs erhalten wird und umfaßt Alkylene von 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, einschließlich beispielsweise 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,8-Octylen und 1,10-Decylen. Diese Reste können verzweigt als auch linear sein. Des weiteren können diese Gruppen auch substituiert sein.

60 Die Gruppen R^2 bis R^4 sowie die Zahlen m und n leiten sich von den bei der Umsetzung eingesetzten Ausgangsstoffen ab. Diese sind weiter oben beschrieben. Dementsprechend ist m vorzugsweise gleich 1, zur Erhöhung der Reißfestigkeit können jedoch auch Polyisocyanate mit drei oder mehr Funktionalitäten eingesetzt werden, so daß folglich ein Teil der Moleküle durch Formeln darstellbar ist, in denen $\text{m} > 1$ ist.

65 Die Verbindungsgruppe Z sowie die Zahl x sind ebenfalls von den Ausgangsstoffen abhängig. Darüber hinaus können der Rest Z und der Parameter x auch durch die Reaktionsführung und die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe beeinflußt werden. Wird beispielsweise Glycerin als Z gewählt, so können hieraus unter anderem auch Verbindungsgruppen der Formel (II)



gebildet werden, die durch Kopplung von zwei Polyoxyalkylenen mit Polyisocyanaten entstehen können, wobei R^3 , R^4 und n die zuvor genannte Bedeutung haben. Es ist allerdings auch die Bildung von Makromolekülen denkbar, die durch die Kopplung von mehr als zwei Polyoxyalkylenen entstehen.

10 Besonders bevorzugte Urethan(meth)acrylate der vorliegenden Erfindung weisen drei oder vier reaktive endständige ethylenisch ungesättigte Funktionalitäten auf.

Die erfindungsmässigen Urethan(meth)acrylate lassen sich durch Verfahren herstellen, bei denen man

- a) mindestens ein Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester mit
- b) mindestens einem Polyisocyanat und
- c) mindestens einem Polyoxalkylen

umsetzt.

Hierbei sind verschiedene Reaktionen denkbar. So können Urethan(meth)acrylate der vorliegenden Erfindung in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden. Hierbei werden beispielsweise äquimolare Mengen Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester und Polyisocyanat umgesetzt, wonach man das so erhaltene Reaktionsprodukt mit einem geeigneten Menge Polyoxyalkylen reagieren läßt. Bei Wahl geeigneter Polyisocyanaten oder durch eine geschickte Reaktionsführung lassen sich so insbesondere Urethan(meth)acrylate mit drei reaktiven endständigen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten erhalten.

Es ist des weiteren denkbar die Umsetzung in einem Schritt durchzuführen. Hierbei entsteht ein Gemisch aus Urethan(meth)acrylaten mit einer unterschiedlichen Anzahl an ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten. Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von trifunktionalen Polyoxalkylen häufig tetrafunktionale Urethan(meth)acrylate mit Verbindungsgruppen der Formel (II) entstehen, wie diese weiter oben beispielhaft dargestellt sind. Die so erhaltenen Gemische können als Zusatzstoff in den (Meth)acrylatharzen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden.

Die Reaktion kann in Substanz, d. h. ohne Verwendung eines weiteren Lösungsmittels durchgeführt werden. Falls gewünscht kann auch ein inertes Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierzu gehören unter anderem Benzol, Toluol und Methylisobutylketon (MIBK), Methylethylketon (MEK).

Die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Hydroxygruppen ist in der Fachwelt weitgehend bekannt. So kann die Reaktionstemperatur über einen weiten Bereich variiert, aber häufig liegt die Temperatur im Bereich von 30°C bis 120°C, vorzugsweise im Bereich von 60°C bis 90°C. Ähnliches gilt für den Druck bei der Umsetzung vollzogen wird. So kann die Reaktion sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Die Reaktion kann unter Luft als auch unter Schutzgasatmosphäre stattfinden, wobei vorzugsweise ein geringer Sauerstoffanteil vorhanden ist, da dieser eine mögliche Polymerisation inhibiert.

Um die Umsetzung zu beschleunigen werden häufig Katalysatoren, wie beispielsweise tertiäre Amine, zu diesen gehören unter anderem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, N-Methylmorpholin, N,N-Diethylcyclohexylamin und N,N,N',N'-Tetramethyldiaminomethan, oder organische Zinnverbindungen, zu diesen gehören unter anderem Dibutylzinnchlorid und Zinndioctoat, eingesetzt. Diese Katalysatoren sowie die Mengen, in denen diese Verbindungen eingesetzt werden, sind in der Fachwelt weitgehend bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Stichwort "Polyurethanes" beschrieben.

Bei der Umsetzung können Inhibitoren zugesetzt werden, die eine radikalische Polymerisation der (Meth)acrylate während der Reaktion verhindern. Diese Inhibitoren sind in der Fachwelt weitgehend bekannt. 45

Eingesetzt werden hauptsächlich 1,4-Dihydroxybenzole. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen. Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel (III) wiedergeben



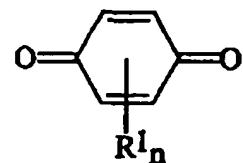
worin

R^1 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, C1, F oder Br;

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist; und

R^2 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der Formel (IV) beschreiben



10 worin
 R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; und
 n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist.
 Ebenso werden Phenole der allgemeinen Struktur (V) eingesetzt



30 worin
 R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propriionsäureester mit 1 bis 4-wertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, bedeutet.

Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der Formel (VI) dar



mit R = Verbindung der Formel (VII)



60 Besonders erfolgreich werden die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert.butylphenol, 2,2-Bis [3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxoperopoxymethyl]1,3-propandiyester, 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propional, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,2-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.butyl)phenol, Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris (3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion oder tert Butyl-3,5-dihydroxybenzol eingesetzt.

Bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung beträgt der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im allgemeinen 0,01-0,5% (wt/wt).

65 Viele dieser Inhibitoren sind kommerziell erhältlich.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung hierin beschriebener erfundungsgemäßer Urethan(meth)acrylate für den Oberflächenschutz von Flachdächern und Verkehrsflächen, vor allem Brücken und Parkdecks, für die Hinterfüllung von Badewannen oder für Beschichtungen und Versiegelungen.

DE 199 02 685 A 1

Die erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylate können beispielsweise als Zusatz für (Meth)acrylatharze verwendet werden, die zur Beschichtung von Böden, Betonbrücken, Flachdächern und Parkdecks, insbesondere zur Verbesserung der Flexibilität bei tiefen Temperaturen, also beispielsweise die Erhöhung der Fähigkeit zur Rißüberbrückung, die Verbesserung der Reißdehnung und der Reißfestigkeit, sowie zur Hinterfilterung von Badewannen eingesetzt werden. In diesen (Meth)acrylatharzen werden die Urethan(meth)acrylate in Mengen größer als 5 Gew.-% eingesetzt, da ansonsten die Verbesserung der Flexibilität bei tiefen Temperaturen nur ungenügend ist. Der Einsatz von Mengen oberhalb von 30 Gew.-% ist zwar möglich, aber aus wirtschaftlichen Gründen nicht bevorzugt, da dann keine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften mehr auftritt.

(Meth)acrylatharze für Bodenbeschichtungen können beispielsweise aus folgenden Bestandteilen bestehen:

5

10

A) (Meth)acrylat	50–100 Gew.-%	
C ₁ –C ₆ (Meth)acrylat	0–100 Gew.-%	
≥ C ₇ (Meth)acrylat	0–50 Gew.-%	15
mehrwertige (Meth)acrylate	0–10 Gew.-%	
Comonomere	0–50 Gew.-%	
Vinylaromaten	0–30 Gew.-%	
Vinylester	0–30 Gew.-%	20

wobei die Bestandteile der Komponente A) 100 Gew.-% ergeben,
 B) 0–2 Gewichtsteilen auf 1 Gewichtsteil A) eines in A) löslichen oder quellbaren (Pre)polymers,
 C) 5 bis 30 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile (A + B) mindestens eines erfindungsgemäßen Urethan(meth)acrylats,
 D) 0,1 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile (A + B + C) mindestens eines Paraffins und/oder Wachses,
 E) einem bis zur Polymerisation von den polymerisierbaren Bestandteilen des Systems wenigstens in Bezug auf eine Komponente des Redoxsystems getrennt zu haltendes Redoxsystem enthaltend einen Beschleuniger und einen peroxydischen Katalysator oder Initiator in einer Menge ausreichend zur Kalthärtung der Komponente A) und F) üblichen Additiven.

25

30

Komponente A)

Zu für Bodenbeschichtungen mit besonderem Erfolg einsetzbaren (Meth)acrylaten gehören unter anderem Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat.

35

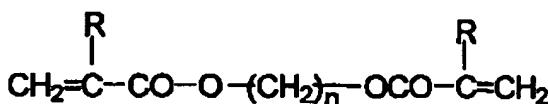
Die Komponente A) kann bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer mehrwertiger (Meth)acrylate enthalten. Über die Menge dieser Vernetzer kann das Eigenschaftsspektrum der (Meth)acrylatharze verändert werden. Je höher der Anteil desto größer wird die Reißfestigkeit. Allerdings nimmt hierbei die Reißdehnung ab.

40

Zu den zählen unter anderem Di-, tri- und mehrfachfunktionelle Verbindungen. Besonderen Vorzug genießen difunktionelle (Meth)acrylate sowie trifunktionelle (Meth)acrylate.

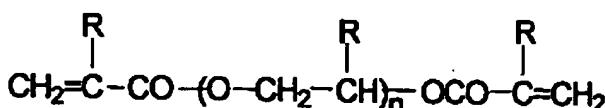
45

(a) Difunktionelle (Meth)acrylate
 Verbindungen der allgemeinen Formel:



50

worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 3 und 20, wie z. B. Di(meth)acrylat des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols;
 Verbindungen der allgemeinen Formel:



55

worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14 bedeutet, wie z. B., Di(meth)acrylat des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylglycols und Tetradecapropylglycols; und Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'-Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)-phenylpropan] oder Bis-GMA, Biphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.

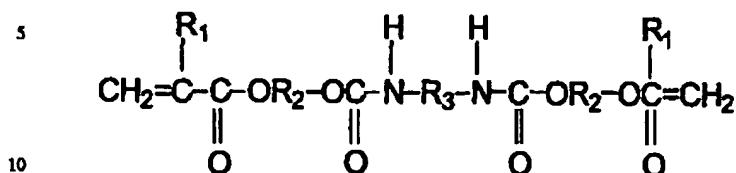
60

65

(b) Tri- oder mehrfachfunktionelle (Meth)acrylate
 Trimethylolpropantri(meth)acrylate und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.
 (c) Urethan(meth)acrylate

DE 199 02 685 A 1

Umsetzungsprodukte von 2 Mol hydroxylgruppenhaltigem (Meth)acrylatmonomer mit einem Mol Diisocyanat und Umsetzungsprodukte eines zwei NCO Endgruppen aufweisenden Urethanprepolymers mit einem methacrylischen Monomer, das eine Hydroxylgruppe aufweist, wie sie z. B. durch die allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin R Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, R₂ eine Alkylengruppe und R₃ einen organischen Rest verkörpert.

15 Die genannten vernetzend wirkenden Monomeren a) bis c) werden entweder allein oder in Form einer Mischung von mehreren Monomeren verwendet.

Zu ganz besonders vorteilhaft im erfindungsgemäßen Harz eingesetzten mehrwertigen Monomeren gehören vor allem Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM), 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA), 3,6-Dioxaoctamethylendimethacrylat (TEDMA), 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxa-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat (UDMA) und/oder 1,4-Butandioldimethacrylat (1,4-BDMA).

20 Die Komponente A) kann des weiteren auch andere Comonomere enthalten, die mit oben genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Zu diesen gehören u. a. Vinylester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole, Vinyl- und Isopropenyl-ether, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleimid, Methylmaleimid, Phenylmaleimid und Cyclohexylmaleimid, und Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol.

25 Der Anteil der Comonomere ist auf 50 Gew.-% der Komponente A) beschränkt, da andernfalls die mechanischen Eigenschaften der auspolymerisierten Beschichtungen nachteilig beeinflußt werden können. Der Anteil der Vinylaromaten ist hierbei auf 30 Gew.-% der Komponente A) begrenzt, da höhere Anteile zu einer Entmischung des Systems führen können. Der Anteil der Vinylester ist ebenfalls auf 30 Gew.-% der Komponente A) limitiert, da diese bei tiefen Temperaturen nur ungenügend durchhärten und zu einem ungünstigen Schrumpfverhalten neigen.

30 Alle oben genannten Monomere, die in der Komponenten A) enthalten sind, sind kommerziell erhältlich.

35 Die Komponente B)

Zur Einstellung der Viskosität des Reaktionsharzes und der Verlaufseigenschaften sowie zur besseren Härtung oder anderen Eigenschaften des Harzes oder der auspolymerisierten Beschichtung kann der Komponenten A) ein Polymer 40 oder ein Prepolymer zugegeben werden. Dieses (Pre)polymer soll in der Komponenten A) löslich oder quellbar sein. Auf ein Gewichtsteil A) können zwischen 0 und 2 Gewichtsteile des (Pre)polymers eingesetzt werden.

Insbesondere sind z. B. Poly(meth)acrylate als Komponente B) geeignet, die als festes Polymerisat in A) gelöst werden können. Sie können ebenfalls als sogenannte Sirupe, d. h. als teilweise polymerisierte Massen entsprechender Monomere verwendet werden.

45 Weiterhin sind u. a. Polyvinylchloride, Polyvinylacetate, Polystyrole, Epoxydharze, Epoxyd(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, Polyurethane oder Mischungen hiervon oder mit oben genannten Poly(meth)acrylaten als Komponente B) geeignet. Die genannten (Pre)polymere können auch als Copolymeren eingesetzt werden.

Komponente C)

50 Die Komponente C) wurde weiter oben ausführlich beschrieben.

Komponente D)

55 Methacrylatherze neigen bei der Aushärtung zur Luftinhibierung. Dies führt dazu, daß die oberen Harzschichten, die mit Luft in Kontakt treten können, in erhöhtem Maße klebrig bleiben und nicht fest werden, wie der Rest der Masse. Zur Verhinderung bzw. Verbesserung dieses Verhaltens werden daher dem Harz Paraffine und/oder Wachse zugesetzt, die sich in ihrer Konzentration bevorzugt nahe der Löslichkeitsgrenze befinden. Beim Verdampfen von Rezepturbestandteilen wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, es bildet sich ein feiner Paraffinfilm auf der Oberfläche, welcher eine Luftinhibierung der oberen Harzschichten wirksam verhindert und so zu einer trockenen Oberfläche führt.

60 Bei Wachsen und Paraffinen handelt es sich im allgemeinen um unpolare Substanzen, die sich im flüssigen, unausgehärteten Harz lösen. Mit zunehmender Vernetzung während der Polymerisation nimmt ihre Verträglichkeit mit dem Harz ab, so daß sie eine zweite Phase bilden und an die Oberfläche der polymerisierenden Harzmasse migrieren können. Sie sind dann in der Lage, einen geschlossenen Film an der Oberfläche zu bilden, und können diese Masse gegenüber dem 65 Luftsauerstoff absperren. Durch diesen Ausschluß des Sauerstoffs wird die Auspolymerisation des Harzes an seiner Oberfläche unterstützt. Insbesondere verringert der Zusatz von Wachsen und/oder Paraffinen somit die Klebrigkeit der Oberfläche, daß der Inhibitorwirkung von Sauerstoff entgegengewirkt werden kann.

Prinzipiell sind alle Substanzen geeignet, die das oben beschriebene Verhalten einer homogenen Oberflächenschicht-

DE 199 02 685 A 1

bildung bei Unterschreitung der Löslichkeitsgrenzen zeigen.

Zu geeigneten Wachsen gehören unter anderem Paraffin, mikrokristallines Wachs, Carnauba-Wachs, Bienenwachs, Lanolin, Walfischtran, Polyolefinwachse, Ceresin, Candelilla-Wachs und dergleichen.

Als besonders geeignet haben sich aber Paraffine erwiesen. Diese bestehen überwiegend aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n-1} mit $n = 10-70$ und einem Anteil an iso- und Cycloalkanen-/paraffinen von 0 bis 60%. Diese aus den Vakuumdestillationsschnitten leichter und mittlerer Schmieröle erhaltenen Wachse besitzen den Vorteil, daß sie unter den in (Meth)acrylatharzen vorherrschenden Bedingungen extrem unreaktiv sind. Sie sind unlöslich in Wasser und kaum löslich in niedermolekularen aliphatischen Alkoholen und Ethern. Sie sind besser löslich in Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und höheren Aromaten. Die Löslichkeit nimmt mit höherem Schmelzpunkt, d. h. mit zunehmender Molmasse des Wachses ab. Die Erweichungspunkte der makrokristallinen Paraffine liegen zwischen 35 und 72. Die marktüblichen Produkte zeigen Viskositäten bei 100°C zwischen 2 und 10 mm²/s.

Bevorzugt für den Einsatz in den Methacrylatharzen für die Bodenbeschichtung haben sich unter anderem vollständig raffinierte und entölte Wachse erwiesen. Der Ölgehalt dieser Typen liegt maximal bei 2,5%. Besonderer Vorzug wird Produkten mit einem Erweichungspunkt zwischen 40 und 60°C und einer Viskosität bei 100°C von 2,0 bis 5,5 mm²/s gegeben.

Die Wachse und/oder Paraffine werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von ca. 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C), zugesetzt. Überschreitet die zugesetzte Menge an Wachs und/oder Paraffin eine Menge von 5 Gew.-% deutlich, so kann dies einen nachteiligen Einfluß auf die Festigkeit der Bodenbeschichtung haben. Unterschreitet die zugesetzte Menge an Wachs und/oder Paraffin eine Menge von 0,1 Gew.-%, so härteten die Harze nicht klebefrei aus.

Die Komponente E)

Das Harz für Bodenbeschichtungen A) bis E) ist zur Kalthärtung geeignet, d. h. zur Polymerisation enthält es ein Redoxsystem aus einem Beschleuniger und einem peroxidischen Katalysator oder Initiator. Die Mengen, in denen diese Beschleuniger und Initiatoren zugegeben werden, sind vom jeweiligen System abhängig und vom Fachmann durch Routineuntersuchungen zu ermitteln. Sie müssen jedoch zur Kalthärtung der Komponente A) ausreichen.

Der Beschleuniger wird üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus den Komponenten A) bis D), eingesetzt. Zu den als Beschleuniger besonders geeigneten Verbindungen gehören unter anderem Amine und Mercaptane, wie beispielsweise Dimethyl-p-toluidin, Diisopropoxy-p-toluidin, n,n-Bis(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin, Dimethylanilin und Glykoldimercaptoacetat, wobei n,n-Bis(2-hydroxyethyl)-p-toluidin und Dimethyl-p-toluidin ganz besonders bevorzugt sind.

Des weiteren können als Beschleuniger organische Metallsalze dienen, die üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus den Komponenten A) bis E), eingesetzt werden. Zu diesen gehören u. a. Kupfer-naphthenat und Kupferoleat.

Als peroxidischer Katalysator oder Initiator eignen sich insbesondere Verbindungsgruppen wie Ketonperoxide, Diacylperoxide, Perester, Perketale sowie Mischungen von Verbindungen dieser Gruppen miteinander sowie mit nicht genannten wirksamen Härtend und Initiatoren.

Besonders bevorzugt sind für diesen Zweck Verbindungen wie Methylmethylethylketonperoxid, Acetylacetoneperoxid, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanoperoxid, Dibenzoylperoxid, tert-Butylperoxybenzoat, tert-Butylperoxyisopropyl-carbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis (tertbutylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Dicumylperoxid, Bis(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen aus Keton-Peroxid-Typen, Perester-Typen, sowie Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander. Von den oben genannten Verbindungen ist Dibenzoylperoxid bevorzugt.

Die Initiatoren werden üblicherweise in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus den Komponenten A) bis D), eingesetzt. Im Harz können von der Komponente E) schon die Beschleuniger, z. B. Dimethylparatoluidin, enthalten sein, ohne daß eine Polymerisation bei Umgebungstemperatur stattfindet. Durch Zugabe der restlichen Bestandteile der Komponente E) wird die Reaktion gestartet, wobei die Komponente E) üblicherweise so bemessen ist, daß das (Meth)acrylat-System eine Topfzeit von 10 min bis 20 min hat. Das erfundungsgemäße (Meth)acrylat-System enthält also nur unmittelbar vor der Anwendung die vollständige Komponente E), bis zum Gebrauch ist die Komponente E) nicht oder nur zum Teil enthalten, oder mit anderen Worten, das vollständige funktionsfähige Redoxsystem ist bis zur Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile von diesen fernzuhalten, während einzelne Bestandteile des Redoxsystems bereits mit polymerisierbaren Substanzen vorgemischt sein können.

Die Komponente F)

Die Komponente F) ist optionell. Hierzu gehören eine Vielzahl von in (Meth)acrylat-Reaktionsharz für Bodenbeschichtungen üblichen Additiven. Beispielhaft seien nur genannt:

Abbindemittel, Antistatika, Antioxidantien, Biostabilisatoren, chemische Treibmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbmittel, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, Inhibitoren, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, organische Phosphite, Öle, Pigmente, Schlagzähigkeitsverbesserer, Verstärkungsmittel, Verstärkungsfasern, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Je nach Anwendungszweck können die Anteile dieser Zusatzstoffe in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen liegen die Mengen aber in Bereichen von 0 bis 3 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil der Komponenten A) bis E).

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der hierin beschriebenen Urethan(meth)acrylate in (Meth)acrylat-

DE 199 02 685 A 1

harzen für den Oberflächenschutz von Brücken, Flachdächern und Parkdecks, für die Hinterfüllung von Badewannen oder für Beschichtungen und Versiegelungen.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, durch die jedoch keine Beschränkung erfolgen soll.

5

1. Synthese der Urethan(meth)acrylate

Beispiel 1)

10 Herstellung von trifunktionellem Urethanmethacrylat in einer zweistufigen Umsetzung

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler, Thermometer, Rührer und Tropfrichter werden 0,3 Mol IPDI und $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Dibutylzinnlaurat (DBTDL) vorgelegt. Diese Mischung wird auf 80°C erhitzt. Hierzu werden über eine Zeitspanne von 30 Minuten insgesamt 0,3 Mol Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), das mit 500 ppm 2,6-Di-tert-butyl-A-methylphenol (Fluka), bezogen auf die voraussichtliche Menge des Endprodukts, versetzt wurde, unter Röhren zugegeben. Nach der Zugabe wird die Temperatur auf 80°C gehalten, bis der Gehalt an Isocyanat-Gruppen auf die Hälfte abgefallen ist, wobei sich oberhalb der Mischung ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch mit ca. 7 Vol.-% Sauerstoff befindet. Der Gehalt an Isocyanat-Gruppen wurde gemäß DIN 53 185, von 12. 1974 bestimmt. Im allgemeinen dauerte dieser Schritt etwa 5 Stunden.

20 Anschließend werden weitere $3 \cdot 10^{-4}$ Mol DBTDL zugegeben. 0,1 Mol [®]Voranol CP 6055 (Dow) werden zudosiert, wobei sich die genaue Dosiermenge nach dem ermittelten NCO-Gehalt und der OH-Zahl des Voranols richtet, wobei stöchiometrische Mengen verwendet werden. Die Zugabe erfolgt innerhalb einer Stunde, wobei die Temperatur auf 80°C gehalten wird. Anschließend wird unter der zuvor beschriebenen Stickstoff-Sauerstoffatmosphäre bei 80°C gerührt, bis der Gehalt der Isocyanatgruppen kleiner als 0,1% ist. Falls dieser Wert nicht erreicht wird, gibt man eine zum restlichen 25 Isocyanatgehalt stöchiometrische Menge an HEMA zu, und lässt weiterreagieren bis der NCO-Gehalt kleiner als 0,1% ist. Anschließend werden 500 ppm 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol (Aldrich), bezogen auf die Gesamtmasse des Endprodukts, dem Produkt beigefügt.

Das so erhaltene Produkt kann ohne weitere Aufarbeitung in weiteren Umsetzungen eingesetzt werden.

30

Beispiel 2)

Herstellung von mehrwertigem Urethanmethacrylat in einer einstufigen Synthese

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler, Thermometer, Rührer und Tropfrichter werden 0,2 Mol [®]Voranol CP 6055 (DOW), 0,4 Mol Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 500 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, bezogen auf die voraussichtliche Menge des Endprodukts, 0,46 Mol IPDI und $2 \cdot 10^{-3}$ Mol Dibutylzinnlaurat (DBTDL) vorgelegt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Temperatur der Mischung innerhalb einer Stunde kontinuierlich auf 80°C angehoben. Danach wird die Temperatur ca. 5 Stunden auf 80°C gehalten, bis der Gehalt an Isocyanat-Gruppen auf unter 0,1% abgefallen ist, wobei sich oberhalb der Mischung ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch mit ca. 7 Vol.-% Sauerstoff befindet. Restmengen an Isocyanatgruppen werden mit einer stöchiometrischen Menge HEMA umgesetzt, sofern der Isocyanatgehalt trotz verlängerter Nachreaktionszeit nicht auf unter 0,1% zurückgeht. Anschließend werden der Mischung 500 ppm 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, bezogen auf die Gesamtmasse des Endprodukts, beigefügt.

45 Es wird bei dieser Umsetzung ein Gemisch von Urethanmethacrylaten erhalten, das ohne weitere Aufarbeitung in weiteren Umsetzungen verwendet werden kann.

Eine SEC-Kurve (SEC: size exclusion chromatography) des Produkts ist in Fig. 1 dargestellt.

2. Prüfungen – Methoden

50

2.1 Herstellung der Platten

Die Herstellung der Platten erfolgte durch Aushärtung eines Methacrylatharzes mit Hilfe von Dimethyl-p-toluidin (DMPT) oder einem anderen Beschleunigeramin und Dibenzoylperoxid in einer Gießform bei Raumtemperatur. Die Gießform bestand aus zwei mit Polyesterfolie (Hostaphan-Folie, Typ RN/36, 0,036 mm dick, farblos, von Fa. Pütz GmbH + Co., 65232 Taunusstein-Wehen) bespannten Glasplatten (25 cm x 22 cm x 0,4 cm) und einem etwa 2 mm dicken Keder (Vitroband, Typ 63020, von Firma Xaver Bayer, 79215 Elzach). Die Mischung wurde mindestens 24 Stunden gehärtet.

2.2 Prüfung der Platten

60

Nach 24 Stunden wurden aus den gemäß 2.1 hergestellten Platten Prüfkörper in Form von Schulterstäben gestanzt. Die Schulterstäbe sind in Fig. 2 dargestellt. Sie waren 140 mm lang und an den Enden 25 mm breit, wobei diese Breite auf eine Länge von jeweils 25 mm konstant blieb, um den Prüfkörper in die Prüfvorrichtung einzuspannen. In der Mittelzone betrug die Breite 6,5 mm. Die Länge der Mittelzone betrug 65 mm.

65

Die Prüfungen erfolgten in Anlehnung an DIN 53455 (1981), wobei diese an je 5 Prüfkörpern vorgenommen wurde, die vor der Messung mindestens 16 h lang im Normalklima nach DIN 50014-23/50-2 (1968) gelagert wurden. Gemäß den "Technischen Prüfvorschriften für Oberflächenschutzsysteme (TP OS) (Der Bundesminister für Verkehr, 1990)" wurden die Prüfungen bei Raumtemperatur mit einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min durchgeführt. Die Prüfung bei

DE 199 02 685 A 1

–20°C erfolgte, von der TP OS abweichend, mit einer Geschwindigkeit von 50 statt 10 mm/min.
Als Zugprüfmaschine diente eine Universalprüfmaschine der Fa. Zwick, Typ 1478.

Beispiel 3)

Gemäß der zuvor beschriebenen Methode wurde eine Platte angefertigt, die ein Urethanmethacrylat enthält, dessen Herstellung in Beispiel 2 beschrieben ist. Hierzu wurde eine Mischung aus 63 Gew.-Teilen [®]Degaroute VP 480 (ein in Monomeren gelöstes auf MMA als wesentlicher Komponente basierendes Polymer, erhältlich von Degussa AG), 1,2 Gew.-Teilen Methylmethacrylat (MMA), 15,6 Gew.-Teilen Butylacrylat (BA) und 20 Gew.-Teilen Urethanmethacrylat hergestellt. Diese Mischung wurde mit 0,2 Gewichtsteilen DMPT versetzt und mit 3 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxid gehärtet, wie zuvor beschrieben.

Die erhaltene Platte wurde gemäß den in 2.2 beschriebenen Methoden untersucht. Die Ergebnisse für die Zugfestigkeit und die Reißdehnung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4)

Gemäß der zuvor beschriebenen Methode wurde eine Platte angefertigt, die ein Urethanmethacrylat enthält, dessen Herstellung in Beispiel 2 beschrieben ist. Hierzu wurde eine Mischung aus 63 Gew.-Teilen [®]Degaroute VP 480, 6,2 Gew.-Teilen Methylmethacrylat (MMA), 10,6 Gew.-Teilen Butylacrylat (BA) und 20 Gew.-Teilen Urethanmethacrylat hergestellt. Diese Mischung wurde mit 0,2 Gewichtsteilen DMPT versetzt und mit 3 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxid gehärtet, wie zuvor beschrieben.

Die erhaltene Platte wurde gemäß den in 2.2 beschriebenen Methoden untersucht. Die Ergebnisse für die Zugfestigkeit und die Reißdehnung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1)

Gemäß der zuvor beschriebenen Methode wurde eine Platte angefertigt, die jedoch kein erfindungsgemäßes Urethan(meth)acrylat enthält. Hierbei wurde die Harzmischung des Beispiels 3 verwendet, außer daß 20 Gew.-Teile [®]Ebecryl 230 (ein zweiwertiges Urethan(meth)acrylat der Firma UBC) anstatt des erfindungsgemäßes Urethan(meth)acrylats eingesetzt wurde.

Die erhaltene Platte wurde gemäß den in 2.2 beschriebenen Methoden untersucht. Die Ergebnisse für die Zugfestigkeit und die Reißdehnung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2)

Gemäß der zuvor beschriebenen Methode wurde eine Platte angefertigt, die jedoch kein erfindungsgemäßes Urethan(meth)acrylat enthält. Hierbei wurde die Harzmischung des Beispiels 4 verwendet, außer daß 20 Gew.-Teile [®]Ebecryl 230 anstatt des erfindungsgemäßes Urethan(meth)acrylats eingesetzt wurde.

Die erhaltene Platte wurde gemäß den in 2.2 beschriebenen Methoden untersucht. Die Ergebnisse für die Zugfestigkeit und die Reißdehnung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Reißdehnung [%]
Beispiel 3	2,7	258
Beispiel 4	4,1	212
Vergleichsbeisp. 1	2,9	199
Vergleichsbeisp. 2	3,3	135

Patentansprüche

1. Urethan(meth)acrylate mit mindestens 3 reaktiven endständigen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten, erhältlich durch die Umsetzung von
 - A) a) Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern mit
 - b) Polyisocyanaten und
 - c) Polyoxyalkylenen, die

5 c1) mindestens drei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen,
c2) wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Poly-
oxyalkylen, ist, oder
B) a) Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern mit
b) Mischungen aus Polyisocyanaten, von denen mindestens ein Polyisocyanat 3 oder mehr Isocyanatgruppen
aufweist, und
c) Polyoxyalkylenen, die
c1) mindestens zwei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen,
c2) wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Poly-
oxyalkylen, ist.

10 2. Urethan(meth)acrylate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese durch die Umsetzung von Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxypropylacrylat sowie Mischungen dieser Verbindungen als Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester erhältlich sind.

15 3. Urethan(meth)acrylate nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese durch Umsetzung von 2,4-Toluendiisocyanat, 2,6-Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 4,4'-Dicyclobhexyldiisocyanat, meta- und para-Tetramethylxylendiisocyanat, 3-Isocyanatmethoxy-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), Hexamethylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Di(2-isocyanatoethyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboxylat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylenhexamethylen-diisocyanat, Triphenylmethan-4, 4',4"-triisocyanat, Tris-(4-isocyanatophenyl)-thiophosphat und Mischungen davon als Polyisocyanat erhältlich sind.

20 4. Urethan(meth)acrylate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß diese durch die Umsetzung von Polyoxypopylen und/oder Polytetramethylenoxiden, die jeweils mindestens drei reaktive, endständige Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, als Polyoxyalkylen erhältlich sind.

25 5. Urethan(meth)acrylate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß diese drei oder vier reaktive endständige ethylenisch ungesättigte Funktionalitäten aufweisen.

30 6. Urethan(meth)acrylate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyoxyalkylene ein Gewichtsmitel des Molekulargewichts im Bereich von 2000 bis 20 000 aufweisen.

35 7. Verfahren zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) mindestens ein Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester mit
b) mindestens einem Polyisocyanat und
c) mindestens einem Polyoxyalkylen
umsetzt.

40 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Inhibitors stattfindet.

45 9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von tertiären Aminen und/oder organischen Zinn-Verbindungen, insbesondere Dibutylzindilaurat, stattfindet.

50 10. Verwendung von Urethan(meth)acrylaten erhältlich nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 oder herstellbar nach mindestens einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 7 bis 9 in (Meth)acrylatharzen für den Oberflächenschutz von Flachdächern und Verkehrsflächen, vor allem Brücken und Parkdecks, für die Hinterfüllterung von Badewannen oder für Beschichtungen und Versiegelungen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

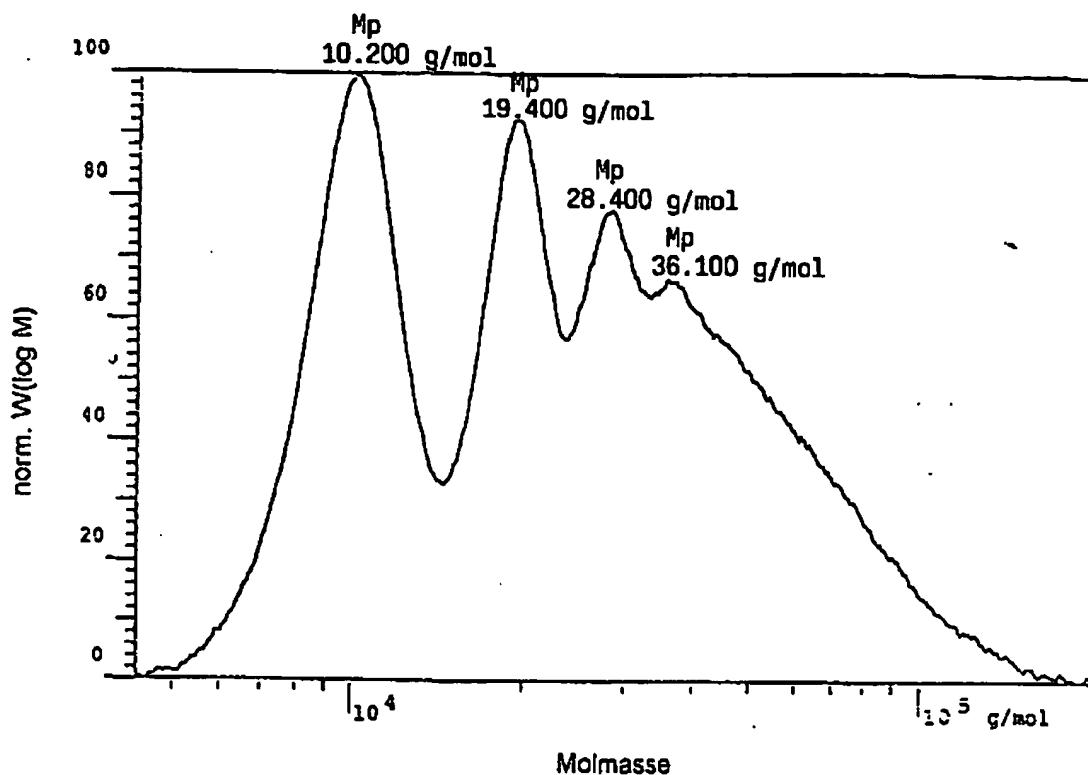


Fig. 2

